

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Матвіїва Романа Богдановича «Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів групи сульфатів», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

### Актуальність теми досліджень.

Останнім часом діелектричні кристали широко використовують для дослідження процесів передавання, зберігання, оброблення та відтворення інформації. Використання цих кристалів ґрунтується, переважно, на їхній анізотропії і пов'язаних з нею низці властивостей, що не проявляються в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах. З метою розширення та покращення умов використання даних матеріалів необхідно вміти прогнозувати їх поведінку в екстремальних умовах, модифікувати фізичні властивості або створювати нові матеріали з наперед заданими специфічними характеристиками.

Одним із найдієвіших методів зміни оптико-електронних властивостей кристалів є введення різних домішок заміщення. Останнім часом з цією метою використовують йони перехідних металів, оскільки вони є одними із традиційних активаторів для вивчення спектральних і радіаційних властивостей кристалів. Введення таких домішок дозволяє встановити можливості розширення областей практичного застосування кристалів (наприклад, розширення температурної і спектральної області існування ізотропних станів) у ролі кристалооптичних датчиків.

Дисертаційна робота Матвіїва Р. Б. присвячена експериментальному та теоретичному дослідженню оптико-електронних параметрів кристалів сульфату калію з домішками іонів міді у концентраціях 1,7 та 3%, які є типовими представниками діелектричних кристалів групи  $A_2BX_4$ .

Враховуючи новизну результатів, їх значення для дослідження впливу введення домішок перехідних металів, зокрема іонів міді, в кристали сульфату калію на їхні спектральні, температурні, баричні залежності та електронну структуру а також можливості практичного використання досліджуваних кристалів у кристалооптичних датчиках температури й тиску вважаю, що тема досліджень є **актуальною**.

Дисертаційна робота Матвіїва Р. Б. виконана у відповідності до державних наукових програм:



- «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> та A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> (№ д. р. 0117U001231) (2017-2019 рр.);
- «Трансформація оптико-електронних параметрів і структура нових кристалічних матеріалів для сенсорної техніки та оптоелектроніки» (№ д. р. 0120U102320) (2020- 2022 рр.);
- гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0211 «Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням» (підтримка досліджень відомих та молодих вчених) (2020-2022 рр).

### **Структура дисертації.**

Дисертаційну роботу написано згідно з вимогами до оформлення такого плану робіт. Дисертація містить анотацію, вступ, п'ять розділів, висновки та список використаних джерел. Розділи добре структуровані, в завершенні кожного з них містяться висновки. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 158 сторінок, містить 76 рисунків, 8 таблиць, 135 бібліографічних посилань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації.

**Перший** розділ присвячений огляду літературних даних щодо кристалічної структури нелегованих кристалів K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та показано можливість їхнього існування у α- та β- модифікаціях. Особлива увага приділена аналізу оптико-спектральних властивостей кристалів сульфиду кадмію легуваних йонами перехідних металів, зокрема результатам досліджень люмінесцентних та електричних властивостей у широкому температурному діапазоні, що охоплює точку фазового переходу.

Оцінюючи оригінальні розділи слід зазначити, що експерименти в роботі були добре сплановані та проведені системно.

**Другий** розділ містить опис методики вирощування кристалів K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з домішками іонів Cu<sup>2+</sup> у концентраціях 1,7 та 3,0 % з водного розчину методом повільного випаровування розчинника, орієнтації зразків та їх підготовки до



проведення вимірювань, а також дослідження їх кристалічної структури методом дифракції X-променів.

Тут також описано експериментальні методики дослідження температурно-спектральних залежностей показників заломлення, двозаломлення, п'єзооптичних властивостей, лінійного розширення кристалів, наведено особливості експериментального дослідження X-фотоелектронних та X-емісійних спектрів кристалів.

У цьому ж розділі описано методику теоретичного вивчення електронної структури кристалів у рамках теорії функціоналу густини та особливості вивчення фазових переходів у кристалах за допомогою методу диференціального термічного аналізу (ДТА).

У **третьому** розділі наведено результати визначення кристалічної структури домішкових кристалів  $K_2SO_4$ , яку можна розглядати як результат кратного (два атоми калію на один атом міді) гетеровалентного заміщення атомів  $2K^+$  на  $Cu^{2+}$  та укладання колон з тетраедрів  $SO_4^{2-}$  вздовж напрямку  $[0\ Y\ 0]$ . З'ясовано, що атоми міді знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин другого координаційного оточення (ДКО), вони наближені до ребра нижнього тетраедра, а з верхніми тетраедрами мають послаблені зв'язки, що зумовлює простір для теплових коливань і можливість пересування вздовж ланцюгів з атомів металічних компонент.

Досліджено спектральні залежності за кімнатної температури рефрактивних параметрів (показник заломлення, двозаломлення) кристалів  $K_2SO_4$  з домішками іонів  $Cu^{2+}$ . Встановлено, що введення домішки приводить до зменшення  $n_i$  для трьох кристалофізичних напрямків з максимальною зміною  $2,5 \times 10^{-3}$  відносно кристалів без домішок.

За результатами досліджень виявлено, що введення домішки спричиняє зміщення положення центрів ультрафіолетових осциляторів  $\lambda_{01}$  в довгохвильову ділянку спектру, зменшення величин рефракції зв'язків та електронної поляризованості відносно нелегованих кристалів, а також суттєву зміну величини стрибка під час фазового переходу (ФП) та зміщення точки ФП у бік нижчих температур.

У **четвертому** розділі наведено теоретичні розрахунки зонно-енергетичної структури в рамках теорії функціоналу густини з використанням функціоналу GGA-PBE, густини електронних станів та оптичних властивостей кристалів  $K_2SO_4$  з домішкою іонів міді  $Cu^{2+}$  концентрацією 3,0 %. Виявлено п'ять локалізованих рівнів у забороненій зоні, що відповідають d-електронним станам домішкових іонів  $Cu^{2+}$ , які знаходяться в діапазоні енергій 1,06-1,8 eV і в

тетраедричному оточенні d-рівні електронів розщеплюються на два  $e$  та  $t_2$  енергетичні рівні. Рівень  $e$  є подвійно виродженим, тоді як  $t_2$  - потрійно виродженим енергетичним рівнем, який знаходиться вище рівня  $e$  по енергетичній шкалі.

Показано, що теоретичні результати добре узгоджуються із експериментально отриманими результатами X-променевого фотоелектронного та емісійного спектрів досліджуваних зразків. Виявлено, що введення домішки іонів  $\text{Cu}^{2+}$  не приводить до істотних змін у формі XPS спектра остовних електронів, розподілі енергії валентних електронів та енергіях зв'язку остовних електронів, що можна пояснити малою кількістю домішки іонів міді у кристалі. Виявлено, що за довжини хвилі  $\lambda = 360$  нм, має місце перетин двох дисперсійних кривих, що не спостерігається на експерименті і може бути пояснене нехтуванням ІЧ-поглинання кристала.

У п'ятому розділі досліджено вплив одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків на спектральні залежності двопротенезаломлення  $\Delta n_i(\lambda)$  кристалів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  з домішкою іонів міді. Досліджено комбіновані  $\pi_{im}^0$  і абсолютні п'єзооптичні коефіцієнти  $\pi_{im}$  кристалів досліджуваних зразків і встановлено їх незначне зменшення ( $\Delta \pi_{im}^0 \sim 6 \dots 8 \cdot \text{Бр}$ ) у порівнянні з нелегованими кристалами сульфату калію, що свідчить про збільшення механічної жорсткості домішкових кристалів. Встановлено, що введення домішки іонів  $\text{Cu}^{2+}$  спричиняє виникнення ізотропних точок за температур  $T = 612$  К ( $\Delta n_y = 0$ , ІТ I) і  $T = 689$  К ( $\Delta n_x = 0$ , ІТ II), котрі зміщені в бік нижчих температур відносно нелегованих кристалів.

У цьому ж розділі проведено оцінку акустооптичної ефективності домішкового кристала сульфату калію та показано, що максимальні значення коефіцієнта акустооптичної взаємодії  $M_2$  є дуже високими, що дозволяє використовувати кристали сульфату калію для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання.

На основі отриманих експериментальних результатів запропоновано використовувати кристал  $\text{K}_{1.75}[\text{NH}_4]_{0.25}\text{SO}_4$  у якості термочутливого елемента, що дозволяє розширити діапазон вимірювань температури до 290-700 К. У якості п'єзочутливого елемента запропоновано використовувати кристал  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ , що дає можливість використання лампи білого світла як джерела випромінювання.



## **Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації.**

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи визначається використанням апробованих експериментальних методів дослідження та теоретичних підходів для пояснення експериментальних результатів, а також узгодженням експериментальних даних із результатами теоретичних розрахунків. Основні висновки та положення, сформульовані в дисертації, є достатньо переконливими, науково обґрунтованими та логічно витікають з отриманих результатів. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології.

Достовірність висновків також підтверджується апробацією роботи на міжнародних наукових конференціях та семінарах. За темою дисертації підготовлено 14 публікацій: 5 статей, з яких 3 опубліковані у фахових наукових журналах, що індексуються у наукових базах Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти на корисну модель та 7 тез доповідей у збірках матеріалів наукових конференцій. На основі аналізу обсягу і змісту публікацій Матвіїва Р. Б. можна стверджувати, що вони цілком відображають результати дисертації. В розділах детально описані усі результати проведених досліджень, необхідних для розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни. Загальні висновки роботи підтверджують, що всі поставлені в дослідженні завдання виконані. Дисертаційна робота і опубліковані за її результатами наукові праці в повній мірі відповідають вимогам академічної доброчесності.

## **Основні результати та їх наукова новизна**

Не викликає жодних сумнівів наукова новизна опонованої дисертації, яка полягає насамперед у тому, що вперше:

1. За допомогою методу повільного випаровування з водного розчину синтезовано кристали сульфату калію із домішками іонів міді у концентраціях 1,7 та 3%. Досліджено структуру синтезованих кристалів за допомогою рентгеноструктурного аналізу та з'ясовано, що домішку можна розглядати як результат кратного гетеровалентного заміщення іонів  $2K^+$  на  $Cu^{2+}$ .

2. З'ясовано вплив домішок іонів  $Cu^{2+}$  на температурні, баричні та спектральні залежності показників заломлення та двоприменезаломлення кристалів  $K_2SO_4$ .

3. За допомогою методів диференціального термічного аналізу та термічного розширення з'ясовано, що введення домішки призводить до зміщення положення точки фазового переходу в бік нижчих температур.

4. Показано виникнення двох ізотропних точок у кристалах сульфату калію з домішками іонів міді, та їх зміщення в бік нижчих температур на 5 К та 11 К, відповідно у концентраціях 1,7 та 3%, у порівнянні з кристалами без домішки. Встановлено, що одновісні тиски змінюють область існування ізотропного стану.

5. За допомогою методу функціоналу густини розраховано зонно-енергетичну структуру та густини електронних станів кристалів  $K_2SO_4:Cu^{2+}$ . З'ясовано, що у забороненій зоні присутні розщеплені рівні d-електронів міді. Результати розрахунків підтверджено експериментальними дослідженнями X-променевих фотоелектронних та X-променевих емісійних спектрів.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Беззаперечне практичне значення результатів, викладених у дисертації, підтверджується отриманими на основі проведених досліджень двома патентами на корисні моделі. Приведені в дисертаційній роботі Матвіїва Р. Б. результати можуть бути використані з точки зору прикладної фізики, матеріалознавства та приладобудування. Виявлені ізотропні точки (їх зміщення у порівнянні із чистими кристалами), а також узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів  $K_2SO_4:Cu^{2+}$  мають практичне значення у випадку використання даного кристала в якості кристалооптичного датчика температури та тиску. На основі оцінки акустооптичної ефективності  $M_2$  запропоновано, зважаючи на короткохвильову границю області прозорості  $\sim 170$  нм використовувати дані кристали для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Також запропоновано пристрій для вимірювання температури та тиску на основі кристалів  $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$  та  $(NH_4)BeF_4$  відповідно, що показують кращі характеристики ніж попередньо запропоновані схожі пристрої.

### **Дискусійні положення та зауваження до дисертації.**

Водночас до дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Оскільки тема дисертаційної роботи є "Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів", а дослідження проводилися лише для кристалів сульфату калію із однією домішкою міді у двох концентраціях, доцільно було б детальніше аргументувати, чому обрано саме цей кристал.



2. У роботі недостатньо детально висвітлено та обґрунтовано питання вибору концентрації домішок міді саме у розмірі 1,7 та 3%.
3. У дисертації розраховано зонно-енергетичну структуру кристалів сульфату калію із концентрацією домішки 3%. На жаль, не зрозуміло, чому не проводились або ж не наведено відповідні розрахунки для кристалів сульфату калію із концентрацією домішки 1,7%. Це зауваження виглядає цілком обґрунтованим, враховуючи, що дисертант добре володіє теоретичними методами обрахунків.
4. При аналізі температурної залежності двоприменезаломлення для кристалів сульфату калію у роботі наводяться дані тільки для концентрації міді 1,7%, в той час як досліджувались кристали із концентрацією домішки 1,7 та 3%. Інформація щодо температурної залежності двоприменезаломлення для кристалів із концентрацією міді 3% могла б бути корисною для більш повної інтерпретації отриманих результатів.
5. У дисертації присутня також незначна кількість технічних (граматичних та стилістичних) недоліків, наприклад:
  - на рисунках 4.4, 4.6, 4.7, 4.8 та 5.4 (ст. 107,108, 109, 112 та 123 відповідно) підписи вказані на англійській мові;
  - на рисунку 5.10 (ст. 134) відсутній підпис до осі абсцис;
  - у списку використаної літератури в деяких публікаціях не вказано кількість сторінок и не дотримано стилю оформлення. Наприклад, у літературних джерелах 97, 59.

Проте зазначені недоліки, чи швидше, побажання, у жодному разі не впливають на високу оцінку дисертації Матвіїва Р. Б., не знижують її наукової і практичної цінності. Висловлені побажання і зауваження спрямовані на активізацію подальшого наукового пошуку автора.

У процесі ознайомлення із дисертацією Матвіїва Р. Б. та наукових праць, опублікованих за темою дисертації, порушень академічної доброчесності не виявлено.

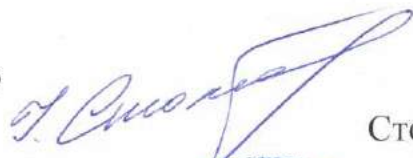
### **Загальний висновок та оцінка дисертації.**

Дисертація Матвіїва Р.Б. на тему «Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів групи сульфатів» є завершеною науковою працею. Доцільний вибір методів дослідження та ґрунтовна теоретична база забезпечують наукову обґрунтованість положень та висновків дисертації. Коло вирішених в роботі задач дозволило здобувачеві досягти поставленої у дисертаційній роботі мети, а саме: з'ясувати *вплив домішки міді на кристалічну*

структуру, оптико-електронні параметри, температурні, спектральні та баричні зміни фізичних властивостей діелектричних кристалів сульфату калію. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в авторитетних наукових журналах, вони в повній мірі апробовані на наукових конференціях та захищені патентами. Дисертація якісно оформлена і за структурою та змістом оформлення вона строго відповідає вимогам «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України від 23 березня 2016 року №261 (зі змінами і доповненнями від 3 квітня 2019 року №283), п. 10 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії», з наступними змінами, який затверджено Постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 року № 167 та наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року №40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», а її автор Матвіїв Роман Богданович безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

**Офіційний опонент:**

доктор фізико-математичних наук,  
професор, завідувач кафедри фізики  
Дрогобицького державного педагогічного  
університету імені Івана Франка



Столярчук І. Д.

